

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 30 16 010 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 01 B 33/18**

②① Aktenzeichen: P 30 16 010.2-41  
②② Anmeldetag: 25. 4. 80  
④③ Offenlegungstag: 29. 10. 81

⑦① Anmelder:  
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE.

⑦② Erfinder:  
Schwarz, Rudolf, Dr., 8755 Azenau, DE; Kleinschmit, Peter,  
Dr., 6450 Hanau, DE

DE 30 16 010 A 1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren zu ihrer Herstellung**

DE 30 16 010 A 1

01

80 164 FH

3016010

05

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren  
zu ihrer Herstellung

15

Patentansprüche

- 20 1. Pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen  
BET-Oberfläche  $250 \pm 25$  bis  $350 \pm 25$  m<sup>2</sup>/g und einer Ver-  
dickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigten Poly-  
estern.
- 25 2. Verfahren zur pyrogenen Herstellung der Kieselsäure,  
gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Aus-  
gangsstoff Siloxan oder ein Gemisch von verschiedenen  
Siloxanen verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als Siloxan Hexamethyldisiloxan verwendet.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß man das Siloxan in Gegenwart von Wasserstoff  
oder einem Kohlenwasserstoff verbrennt.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als Rohstoff ein Gemisch aus Silicium-  
halogenid und Siloxan verwendet.

25-10-80

Degussa 

01

- 2. -

80 164 FH

3016010

05 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
man ein Gemisch aus Siliciumtetrachlorid und/oder  
Methyltrichlorsilan und Hexamethyldisiloxan verwendet.

10

15

20

25

30

35

130044/0400

01

3.

80 164 FH

3016010

05

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren zu  
ihrer Herstellung

15

Die Herstellung pyrogener hochoberflächiger Kieselsäuren durch Hochtemperaturhydrolyse von Siliciumhalogeniden, insbesondere von Siliciumtetrachlorid in einer Wasserstoffflamme, ist nicht neu. Seit Jahrzehnten werden nach diesem Verfahren große Mengen sehr reiner hochdispenser Kieselsäuren hergestellt, die als Verdickungsmittel in der Lack- und Farbenchemie, bei der Herstellung pasteu-  
ser oder salbenartiger Massen, z.B. bei der Zahnpast-  
bereitung und in der pharmazeutischen Industrie eine sehr große Verbreitung gefunden haben.

25

Es ist bekannt, daß der Grad der mit der pyrogenen Kieselsäure erzielbaren Verdickung von vielerlei Faktoren abhängig ist. Insbesondere bestehen Anhängigkeiten zur Art des Systems, das verdickt werden soll, zur Kieselsäuretype und ihrer angewendeten Konzentration, zum pH-Wert des Systems und zum Grad der Dispergierung, der mit einem bestimmten Dispergierungsaufwand erreicht wurde.

30

Dem Einfluß der Kieselsäuretype kommt eine besonders große Bedeutung zu. Die Verdickung eines Systems ist nämlich um so größer, je höher die Aktivität der verwendeten Kieselsäuretype ist. Als Maß für die Aktivität kann man

35

vereinfachend die äußere spezifische Oberfläche einer  
05 Kieselsäure ansehen. Aus diesem Grund sind auch die  
pyrogenen Kieselsäuretypen nach der Größe der spezifi-  
schen Oberfläche geordnet. Es trifft aber nicht zu, daß  
bei einem gegebenen Dispergierungsaufwand die Kiesel-  
säuretype mit der höchsten spezifischen Oberfläche auch  
10 die größte Verdickungswirkung ausübt. Vielmehr ist es  
im allgemeinen so, daß die Verdickungswirkung mit stei-  
gender spezifischer Oberfläche der Kieselsäure zunächst  
bis zu einem Maximum zunimmt und sich bei weiter stei-  
gender Oberfläche wieder vermindert. So hat zum Beispiel  
15 eine handelsübliche pyrogene Kieselsäure in einem unge-  
sättigten Polyester-Testharz bei gegebener Konzentration  
folgende Verdickungswirkungen in Abhängigkeit von der  
spezifischen Oberfläche:

20	Spez.Oberfläche	Viskosität
	m <sup>2</sup> /g	mpas
	130	2.000
	200	2.900
	300	3.500
25	380	3.000

Wie man sieht, kommt man bei einer gegebenen Konzentra-  
tion an Kieselsäure über eine Viskosität von ca. 3.500  
mpas nicht hinaus.

30

Es gibt zwar zahlreiche betriebstechnische Möglichkeiten  
bei der Herstellung pyrogener Kieselsäuren zu noch höher-  
en spezifischen Oberflächen zu gelangen. Sie alle führen  
aber, wie gezeigt wurde, bei gleichen mengenmäßigen Ver-  
35 hältnissen nicht zu einer Verbesserung der verdickenden

01

05 Wirkung der pyrogenen Kieselsäure. Andererseits sind die betriebstechnischen Möglichkeiten, die verdickende Wirkung von pyrogener Kieselsäure bei gegebener spezifischer Oberfläche zu verbessern, sehr eng begrenzt oder erfordern einen unvertretbaren hohen Aufwand.

10 Es wurde nun gefunden, daß sich bei Verwendung von Siloxan oder einem Gemisch von verschiedenen Siloxanen als Rohstoff für die Herstellung von pyrogener Kieselsäure unter bestimmten Betriebsbedingungen Produkte erhalten lassen, die sowohl in organischen Flüssigkeiten als auch in wäßrigen Systemen eine ungewöhnlich hohe verdickende Wirkung ausüben.

20 Gegenstand der Erfindung ist eine pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von  $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $350 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Verdickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigten Polyesterharz.

25 Als Siloxan kann man Octamethyltrisiloxan, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisiloxan oder 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethylcyclotetrasiloxan verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man als Siloxan Hexamethyldisiloxan verwenden.

30 Ein Vorteil der Verwendung dieses Rohstoffes liegt in seiner Chlorfreiheit, die einen Verzicht auf eine sonst unbedingt erforderliche nachträgliche Entsäuerung der Kieselsäure mit einem Wasserdampf/Luftgemisch bei hoher Temperatur ermöglicht.

35

-6-

01

- 6. -

80 164 FH 3016010

Aufgrund des sehr hohen Energieeinhaltes von Hexamethyl-  
 05 disiloxan ist es möglich, diese Substanz als Dampf/Luft-  
 gemisch in einem geeigneten Brenner ohne Zusatz von z.B.  
 Wasserstoff abzubrennen, wobei Produkte mit Oberflächen  
 in Abhängigkeit von den Betriebseinstellungen erhalten  
 werden können, wie das mit anderen bekannten Rohstoffen,  
 10 z.B. Siliciemtetrachlorid, möglich ist. Allerdings ist  
 die verdickende Wirkung dieser so hergestellten Produkte  
 nicht so ausgeprägt, wie wenn man zusätzlich Wasserstoff  
 mit in das Dampf/Luftgemisch einbringt und unter Berück-  
 sichtigung ausreichender Luftmengen gemeinsam mit dem Hexa-  
 15 methylidisiloxan abbrennen läßt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann  
 man daher das Siloxan in Gegenwart von Wasserstoff oder  
 einem Kohlenwasserstoff verbrennen.

20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man  
 als Rohstoff ein Gemisch aus Siliciumhalogenid und Siloxan  
 verwenden. Dabei wird besonders bevorzugt ein Gemisch aus  
 Siliciemtetrachlorid und/oder Methyltrichlorsilan und Hexa-  
 25 methylidisiloxan verwendet.

Auf diesem Wege konnten Produkte erhalten werden, die  
 eine bisher nicht gekannte verdickende Wirkung auf die ver-  
 schiedensten flüssigen Systeme ausüben.

30

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand  
 näher erläutern und beschreiben:

#### Beispiel 1

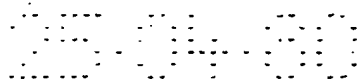
35

In einem Verdampfer werden 3,4 Liter Siliciemtetrachlorid  
 pro Stunde, das sind 5,03 kg, verdampft und mit 4,3 m<sup>3</sup> auf

80°C erwärmte Luft vermischt. Das Silan/Luftgemisch wird  
 05 sodann in das Schaftende des Brenners, gemäß US-PS  
 3 086 851 tangential eingeleitet und dort mit 1,76 m<sup>3</sup>/h  
 Wasserstoff, der durch einen zweiten Stutzen einströmt,  
 homogen vermischt. Die sternförmigen Einbauten des Bren-  
 nerschaftes bewirken eine Laminierung der Gasgemische,  
 10 die an der Brenneröffnung mit einer Geschwindigkeit von  
 23,8 m/sec austritt und dort nach der Zündung abbrennt.  
 Der Brenneraustritt hat einen Durchmesser von 10 mm. Zur  
 Stabilisierung der Flamme und zur Verhinderung von An-  
 sätzen am Brennerende läßt man durch einen die Brenner-  
 15 mündung umgebenden Ringspalt 0,35 m<sup>3</sup>/h Wasserstoff aus-  
 treten und als Flammenmantel ebenso abbrennen. Die heißen  
 Reaktionsprodukte der Flammenzone werden in eine Kühlkam-  
 mer eingesaugt und nach der Abkühlung auf < 150°C pneu-  
 matisch einer Filtrationsanlage zugeführt. In der Fil-  
 20 teranlage trennt man die erhaltene pyrogene Kieselsäure  
 von den gasförmigen Reaktionsprodukten Sauerstoff, Stick-  
 stoff, Wasserdampf und Chlorwasserstoff. Die noch etwa  
 1 % Chlor enthaltende Kieselsäure wird anschließend in  
 einer auf 600°C geheizten Reaktionsstrecke mit Hilfe eines  
 25 Wasserdampf/Luftgemisches nachentsäuert und schließlich  
 in einem Bunker abgesetzt. Die Ausbeute pro Stunde be-  
 trägt 1,78 kg SiO<sub>2</sub>.

Die spezifische Oberfläche der erhaltenen Kieselsäure be-  
 30 stimmt nach BET beträgt 215 m<sup>2</sup>/g. Mit diesem Produkt läßt  
 sich ein ungesättigtes Polyesterharz in einem Test, wie  
 er weiter unten beschrieben ist, auf eine Viskosität von  
 2.980 mpas bringen. Mit dem gleichen Produkt erreicht man  
 in einer Zahnpasta-Testrezeptur, die weiter unten ist,  
 35 eine Verdickung von 2.200 mpas.



Beispiel 2

- 05 In gleicher Weise wie im Beispiel 1 werden 0,546 Liter Hexamethyldisiloxan  $\hat{=}$  0,752 kg pro Stunde verdampft. und mit 7,11 m<sup>3</sup>/h auf 120°C vorerwärmter Luft vermischt. Das Siloxan/Luftgemisch überführt man in den Brenner gemäß US-PS 3 086 851 und läßt es an der Brenneröffnung  
10 mit einer Geschwindigkeit von ca. 25,5 m/sec ausströmen und abbrennen. Die Reaktionsflamme ist wie im Beispiel 1 mit einer reinen Wasserstoffflamme von 0,35 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h eingemantelt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsprodukte aus der Flamme in der Kühlzone auf < 150°C wird die erhaltene  
15 Kieselsäure von der gasförmigen Reaktionsmischung aus Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid durch eine Filtration oder mit Hilfe eines Zyklons abgetrennt.
- Es werden pro Stunde 0,55 kg pyrogene Kieselsäure erhalten.  
20 ten. Die spezifische Oberfläche nach BET der Kieselsäure beträgt 159 m<sup>2</sup>/g. Die Viskosität eines nach der Prüfvorschrift gemäß Beispiel 1 verdickten ungesättigten Polyesterharzes liegt bei 1.575 mPas.

Beispiel 3

- Gemäß Beispiel 1 werden 0,819 Liter  $\hat{=}$  1,13 kg Hexamethyldisiloxan verdampft, mit 16,86 Nm<sup>3</sup> auf 120°C erwärmter Luft vermischt und in einen Brenner der beschriebenen  
30 Konstruktion eingeleitet. Gleichzeitig werden 1,46 m<sup>3</sup> Wasserstoff in den Brenner eingeleitet und mit den anderen beiden Komponenten homogen vermischt. Die drei Ausgangsstoffe strömen mit einer Geschwindigkeit von 65,4 m/sec aus und brennen nach der Zündung mit rauschen-  
35 der Flamme ab. Die Mantelwasserstoffmenge beträgt wieder

0,35 m<sup>3</sup>/h. Eine Nachentsäuerung der nach Abkühlung der  
 05 Reaktionsprodukte und nach Abtrennung der gasförmigen  
 Stoffe erhaltenen Kieselsäure (0,83 kg SiO<sub>2</sub>/h), wie im  
 Beispiel 1 ist nicht erforderlich. Die spezifische Ober-  
 fläche nach BET der erhaltenen Kieselsäure beträgt 334 m<sup>2</sup>/g.  
 Die Viskosität des ungesättigten, mit diesem Versuchsprodukt  
 10 verdickten Polyestertestlackes liegt mit 7.595 mpas unge-  
 wöhnlich hoch.

In einer Zahnpasten-Grundmasse erreicht man gemäß dem  
 beschriebenen Test eine Verdickung von 4.300 mpas. Die  
 15 Kieselsäure läßt sich in der Grundmasse sehr gut dis-  
 pergieren. Die Homogenität der verdickten Grundmasse ist  
 ebenfalls gut. Es lassen sich keine störenden Gritteil-  
 chen feststellen. Bei mehrtägiger Lagerung der verdickten  
 Grundpaste kommt es zu einem weiteren Viskositätsanstieg,  
 20 der schließlich Werte von mehr als 6.000 mpas erreicht.

## Beispiel 4

Zur Herstellung einer Kieselsäure mit geringerer spezi-  
 25 fischer Oberfläche und einem gegenüber dem Ergebnis von  
 Beispiel 3 abgesenkten Verdickungsverhalten wird ent-  
 sprechend dem Beispiel 3 verfahren, mit dem Unterschied,  
 daß nur 15,08 m<sup>3</sup> Luft zur Anwendung kommen. Die Ausström-  
 geschwindigkeit der 3-Komponentenmischung aus dem Bren-  
 30 ner beträgt in diesem Fall 59 m/sec. Die spezifische Ober-  
 fläche der erhaltenen Kieselsäure beträgt 241 m<sup>2</sup>/g und  
 die Viskosität des ungesättigten Polyesterharzes gemäß  
 Beispiel 1 liegt bei 4.405 mpas.

## Beispiel 5

05 Zum Nachweis, daß sich auch mit Gemischen aus Silicium-  
tetrachlorid und/oder Methyltrichlorsilanen und Hexame-  
thyldisiloxan pyrogene Produkte mit gegenüber Beispiel 1  
verbesserten Eigenschaften herstellen lassen, wird ein  
Gemisch von 0,41 Liter/h Hexamethyldisiloxan (0,565 kg)  
10 und 1,7 Liter/h Siliciumtetrachlorid (2,516 kg) verdampft,  
mit 9,25 Nm<sup>3</sup> vorerwärmter Luft gemischt und in den Bren-  
ner gleichzeitig mit 1,612 m<sup>3</sup>/h Wasserstoff eingeleitet.  
( Eine Alternative stellt folgende Mischung dar, die zu  
gleichen Ergebnissen führt: 0,565 kg/h Hexamethyldisiloxan,  
15 1,89 kg/h Siliciumtetrachlorid, 0,563 kg/h Methyltrichlor-  
silan). Die Gasmischung verläßt den Brenner mit einer Ge-  
schwindigkeit von 39,9 m/sec und brennt nach der Zündung  
am Austritt ab. Die Mantelwasserstoffmenge beträgt 0,350 m<sup>3</sup>/h.  
Die Kieselsäure wird wieder, wie im Beispiel 1, zunächst nach  
20 Abkühlung von den gasförmigen Reaktionsprodukten getrennt  
und dann mit Luft/Wasserdampf bei 600°C vom restlichen Chlor  
befreit. Es werden pro Stunde 1,3 kg pyrogener Kieselsäure  
erhalten, die zu 68,1 % aus dem Siliciumtetrachlorid und zu  
31,9 % aus dem Hexamethyldisiloxan stammen. Die Viskosität  
25 von Polyesterharz gemäß der Prüfvorschrift von 3.690 mpas ist  
immer noch deutlich höher als die der Kieselsäure gemäß  
Beispiel 1. Desgleichen ist die Viskosität der Zahnpasten-  
grundmasse mit 2.914 mpas höher als die der Kieselsäure  
gemäß Beispiel 1.

30

-11-

35

01

- 11. -

80 164 FH 3016010

05 Prüfung des Verdickungsverhalten von pyrogener Kiesel-  
säure bei Dissolverdispergierung

1. Grundlage

Maßstab des Verdickungsverhaltens ist die Viskosität  
10 eines mit pyrogener Kieselsäure vermischten Polyester-  
harzes.

Die Einheit der dynamischen Viskosität ist die Pascalse-  
kunde (Pas). Eine Millipascalsekunde (mPas) entspricht  
15 der bisher gebräuchlichen Einheit Centipoise (cP). Die  
Bestimmung der Viskosität erfolgt mit einem Rotations-  
viskosimeter nach DIN 53 214.

2. Geräte und Reagenzien

20 Rotovisko RV 1-3 oder Nachfolgetypen (Firma Haake,  
Karlsruhe) mit Wasserthermostat, Prüfkörper MV 2 und  
Meßkopf 50.

Dissolver, Ø der Dispergierschreibe 5 cm

25 Plastikbecher, äußerer Durchmesser 8,4 cm

Ludopal P6 (BASF, mit einer Viskosität von  $1100 \pm 100$  mPas)

Monostyrollösung (100 g Monostyrol und 0,4 g Paraffin)

Tafelparaffin 50/52°C, Ölgehalt 1 - 1,5 %, Firma Jung, Atlantic  
Refining GmbH, Hamburg

30

3. Durchführung

In 142, 5 Gew.-Teile Ludopal<sup>R</sup> P6 werden 7,5 Gew.-Teile  
pyrogene Kieselsäure in einem Plastikbecher eingewogen  
(mit dem Spatel von Hand vermischt) und mit einem Dissol-  
35 ver fünf Minuten lang bei 3000 Upm dispergiert (Dissol-  
verscheibe ca. 1 mm vom Boden des Plastikbechers entfernt).

01

- 12. -

80 164 FH

3016010

60 g der erhaltenen Paste werden mit 63 g Polyesterharz  
05 und 27 g Monostyrollösung versetzt, mit einem Spatel gut  
verrührt und in dem genannten Plastikbecher mit dem Dis-  
solver drei Minuten bei 1500 Upm dispergiert.

Um Verluste an Styrol zu vermeiden, wird der Becher  
10 während der Dispergierung mit einem Plastikdecke abge-  
deckt. Zur Entfernung von eingeschlossenen Luftbläschen  
wird die Probe kurzzeitig evakuiert.

Nach einer Standzeit von 1 Stunde und 45 Minuten wird die  
15 Probe in den Meßbecher eingefüllt. Der Meßbecher wird in  
den Temperierkopf eingeschraubt und bei 22°C temperiert.  
Nach 15 Minuten Standzeit erfolgt die Viskositätsmessung  
bei einem Schergefälle von  $D = 2,72 \text{ s}^{-1}$ . Der Zeiger am  
Anzeigeninstrument wird nach 30 Sekunden abgelesen. Nach  
20 dieser Zeit ist ein annähernd konstanter Wert erreicht.

#### 4. Auswertung

Aus der vorgelegten Geschwindigkeit, dem Zeigerausschlag  
und der Eichkonstante des verwendeten Drehkörpers erhält  
25 man die Viskosität nach der Gleichung:

$$\eta = U \cdot S \cdot K \text{ (mPas)}$$

U - Geschwindigkeitsstufe des Roto-  
visko (Bei RVI = 162)  
S - angezeigte Skalenteile  
30 K - Eichkonstante des verwendeten  
Drehkörpers

-13-

35

130044/0400

01

- 13. -

80 164 FH 3016010

## Testrezeptur für Zahnpasten

05

### Zusammensetzung der Phosphatgrundmasse:

	Wasser	35,05
	Dehydazol A 400 P	0,80
10	Solbrol M-Na	0,15
	Glyzerin	12,00
	Sorbitol	15,00
	Dicalziumphosphat-Dihydrat (L)	34,00
		<hr/>
15		97,00

In 97 g dieses Vorkonzentrates wurden 3 g pyrogene Kieselsäure mit einem Spatel eingearbeitet und anschließend 3 x auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Anschließend wurde die eingeschlossene Luft im Exsiccator entfernt. Von der so hergestellten Paste wurde nach 1. Tag die Viskosität mit dem Rotovisko System PK Nr. 8012 Geschwindigkeit 27 bestimmt.

25

30

35

01

- 14 -

80 164 FH 3016010

### Zusammenfassung

- 05      Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren  
zu ihrer Herstellung

10      Durch die Umsetzung von Siloxan entweder allein oder im  
Gemisch mit Siliciumhalogeniden mit Wasserstoff oder Kohlen-  
wasserstoff wird eine Kieselsäure mit erhöhter Verdickungs-  
wirkung erhalten.

15      Eine erhöhte Verdickungswirkung wird auch erhalten, wenn man  
das Siloxan ohne Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff umsetzt.  
Die pyrogene Kieselsäure ist charakterisiert durch eine spe-  
zifische BET-Oberfläche von  $250 \pm 25$  bis  $350 \pm 25$  m<sup>2</sup>/g und  
einer Verdickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigtem  
Polyesterharz

20

25

30

35

130044/0400